

Б.А. ЖУБАНОВ, В.Д. КРАВЦОВА, Р.М. ИСКАКОВ, А.А. МАТНИШЯН,
К.Х. БЕКМАГАМБЕТОВА, Н.Н. НУРСУЛТАНОВ, Г. Э. НУРУМБЕТОВ

ОСОБЕННОСТИ МОДИФИКАЦИИ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО ПОЛИИМИДА ПОЛИУРЕТАНАМИ. СООБЩЕНИЕ 2.

Изучены особенности модификации алициклического полииимида полиуретаном на основе 4,4'-метиленбис-(фенилизоцианата) и олигомера полиэтиленгликоль-пропиленгликоль-полиэтиленгликоль с молекулярной массой 1100 и 2900 и полианилином. Найдены оптимальные количества модифицирующих соединений, впервые получены металлизированные серебром пленки с морфологией поверхности, отличающейся от поверхности исходного полииимида.

В настоящее время проводятся широкие исследования по созданию новых полимерных материалов, представляющих собой как индивидуальные высокомолекулярные соединения, так и композиции из нескольких веществ, обладающих не только аддитивными, но и новыми свойствами. Известно, что введением различных добавок можно модифицировать свойства исследуемых полимеров, получая материалы с теми или иными свойствами, например, улучшенными деформационно-прочностными характеристиками,

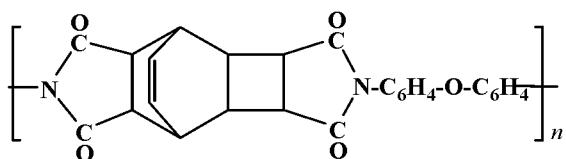
электрической проводимостью, пластичностью или повышенной жесткостью, химической стойкостью и т.д. [1-3]. Такие добавки, как правило, вводятся в небольших количествах, однако их влияние оказывается весьма существенным.

Публикуемые работы относятся преимущественно к полииimidам ароматического строения. В то же время алициклические полииимида, также представляющие интерес для различных областей техники и получаемые в частности на основе диангидридов трициклодецентракарбо-

новых кислот и различных диаминов, можно модифицировать различными низко- и высокомолекулярными соединениями, получая новые полимерные системы с улучшенными физико-механическими характеристиками [4-6].

Ранее нами было показано, что полиииды с трициклодеценовыми фрагментами в основной цепи можно модифицировать полиуретаном на основе *n*-толуилендиизоцианата и диэтиленгликоля с ММ 400; в результате были получены пленки с более высокой прочностью и эластичностью по сравнению с исходным полииидом. Однако детальное исследование свойств этих пленок показало, что деформационно-прочностные параметры пленок можно улучшить еще более существенно другими, более сложными, полиуретанами. Кроме того, интересно было изучить возможности металлизации новых полимерных систем.

Целью настоящей работы было изучение влияния полиуретана на основе 4,4'-метилен-бис-(фенилизоцианата) и олигомера полиэтиленгликоль-полипропиленгликоль-полиэтиленгликоль на процесс формирования и основные свойства новых полимерных систем, в которых базовым соединением, полимерной матрицей является полииид общей формулы:



МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Очистку исходных веществ и растворителей проводили по стандартным методикам. N-метил-2-пирролидон (МП), N,N¹-диметилацетамид (ДМАА), N,N¹-диметилформамид (ДМФА) сушили над молекулярными ситами 4A°.

ИК-спектры снимали на приборе IR-25. Образцы полимеров готовили в виде пленок толщиной 3-5 мкм.

Диангидрид трицикло-[4,2,2,0]^{2,5}-дец-7-ен-3,4,9,10-тетракарбоновой кислоты (фотоаддукт бензола и малеинового ангидрида, АБ) очищали перекристаллизацией из пропионового ангидрида, промывали сухим серным эфиrom и сушили в вакууме при температуре 80-90°C до постоянной массы. Э.н. АБ – 137,03 (расчетное 137,07), т. пл. 350-352°C. Состав и структура диангидрида

идентифицированы по данным элементного анализа и ИК-спектрам. ИК-спектры, см⁻¹: 1500 (бензольное кольцо), 1775-1780, 1835-1840 – ангидридные группы [11].

Немодифицированный полииид (ПИ) получали в присутствии каталитических количеств трифенилфосфата по следующей методике: в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и трубкой для ввода инертного газа, помещали 13,70 г (0,05 моля) диангидрида, 10,00 г (0,05 моля) ДАДФЭ, 1,19 г (5 мас. % от суммы мономеров) трифенилфосфата, приливали 71,0 мл МП. Колбу с реакционным раствором вначале прогревали при 50°C в течение 15 мин, затем в течение 20 мин температуру масляной бани повышали до 140°C и реакционную смесь дополнительно перемешивали 4,0 ч. После охлаждения до комнатной температуры из раствора отливали пленки. *Металлизацию* полииидных пленок серебром проводили по методике, описанной в работе [7].

Полианилин (ПАНi) для исследований использовали в эмералдиновой форме. Размер фибрill ПАНi по данным электронно-микроскопических измерений, в среднем составлял 150-220 нм [8,9].

Приведенные вязкости 0,5%-ных растворов полииидов измеряли в вискозиметре Уббелоде при 25°C в ДМФА. Термогравиметрический анализ полимеров проведен на TGA SDTA «Mettler Toledo» со скоростью подъема температуры 8 град/мин⁻¹. По кривым ТГА рассчитывали температуры начала разложения ($T_{\text{н.р.}}$) и 50 % потери массы полимеров.

Прочность на разрыв (γ_b) и относительное удлинение (l) определялись для пленок толщиной 60-70 мк на разрывной машине SGT94V, Tester Model 952 KVT 1000, USA по методике [10], скорость разрыва 0,05 м/мин, диэлектрические характеристики – тангенс угла диэлектрических потерь ($tg\delta$), диэлектрическую проницаемость (ϵ), объемное сопротивление (c_v) измеряли в стандартных условиях по методике [11].

Полиуретан получали при взаимодействии 4,4'-метилен-бис-(фенилизоцианата) с готовым олигомером-блоком полиэтиленгликоль-полипропиленгликоль-полиэтиленгликоль двух значений молекулярной массы – 1100 и 2900, при температуре 60±5°C в течение 2 ч.

Полимерные смеси из алициклического полииида на основе диангидрида трициклодецен-

тетракарбоновых кислот и ДАДФЭ с полиуретаном получали следующим образом: в раствор полииамида при комнатной температуре вводили от 0,1 до 3,0 мас. % полиуретана, смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 0,5 ч и затем отливали пленки, которые высушивали в интервале температур 80-200°C в воздушной среде в течение 1,5 ч. Полноту имидизации оценивали по ИК-спектрам.

Полимерные смеси с наноразмерным полианилином (ПАНi) получали гомогенизацией 0,01-0,02 мас. % ПАНi в растворе композиции полииамид+полиуретан при комнатной температуре, и после отстаивания отливали пленки, которые высушивали в интервале температур (80-200) °C на воздухе в течение 1,0 ч.

Морфологию поверхности композиционных систем исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа «Jeol JSM-1800» (Japan), снабженного приставкой Oxford MathScan.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Известно, что полиуретаны, содержащие в основной цепи макромолекулы уретановые группы $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$, способны сшиваться при нагревании и образовывать взаимопроникающие сетчатые полимеры. Наличие сеток различной природы и устойчивости придает как полиуретанам, так и полимерам, с которыми они образуют новые полимерные системы, новые механические и реологические свойства, обусловленные межцепной ассоциацией как иногенных групп, так и гидрофобных областей. Поэтому они обладают повышенной структурной гетерогенностью и рядом свойств, типичных для двухфазных систем типа блоксополимеров и т.д. [12]. Полиуретан общей формулы обычно используется для получения блочных изделий и сплошных покрытий на металлических, стеклянных поверхностях; эти покрытия с поверхности, на которой они форми-

руются, не снимаются. Но в композиции с полииамидом пленкообразующие свойства улучшаются, в результате можно получить качественные, разной прозрачности пленки с улучшенными физико-механическими свойствами. Для исследований использовали полиуретан на основе олигомера ПЭГ-ППГ-ПЭГ с ММ 2900 и 1100.

В таблице приведены значения прочности на разрыв и удлинения пленок, полученных при введении в полииамид разных количеств полиуретана на основе олигомера ПЭГ-ППГ-ПЭГ с ММ 2900, до предела его совместимости с ПИ-3,0 мас. %. Как видно, значения $y_{\text{в}}$ и l с увеличением содержания ПУ в системе до 2,0 мас. % повышаются, по сравнению с полииамидом, на 27 МПа и 9 % соответственно.

На рис. 1 представлен ход кривых растяжения пленок в координатах прочность-изменение удлинения при определении прочности на разрыв для образцов полииамида и полииамида с различным количеством полиуретана (олигомер ПЭГ-ППГ-ПЭГ с ММ 2900). Видно, что эластичность

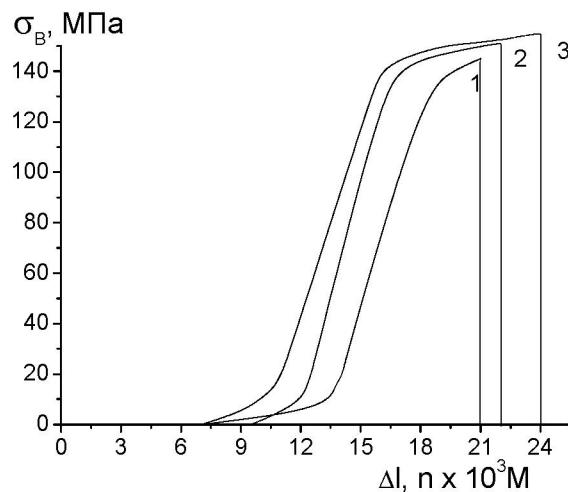


Рис. 1. Ход кривых прочность-удлинение пленок: 1-ПИ, 2-ПИ+ПУ (ММ олигомера 2900), 3-ПИ+ПУ (ММ олигомера 1100)

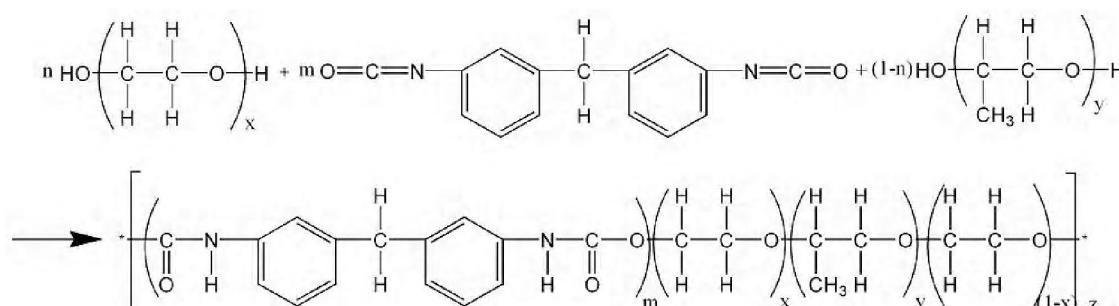


Таблица. Некоторые свойства пленок из композиции алициклический полиимид+полиуретан.

Свойство	ПИ	ПИ+ПУ ^х (мас. %)							
		0,10	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
Прочность на разрыв, y_b , МПа	125	135	135	125	132	142	152	145	135
Удлинение, 1, %	24	25	26	27	33	30	33	27	25
[з], дл/г, ДМФА, 25°C	1,24	1,25	1,26	1,37	1,42	1,60	1,80	1,72	1,5
Температура начала разл. на воздухе, °C	370	290	367	365	360	360	360	355	352
Температура потери 50 % массы, °C	540	340	540	532	530	532	550	550	540

пленки из композиции ПИ+ПУ намного выше по сравнению с гомополиимидом, удлинение увеличилось на 45 %, хотя прочность на разрыв повышается на 25-27%.

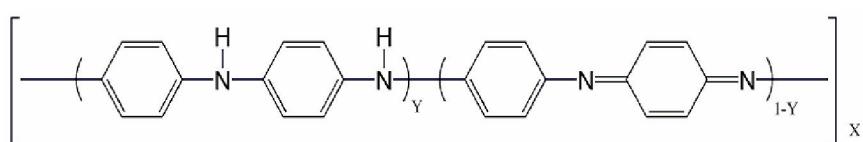
При анализе термических характеристик можно отметить следующее: температуры потери массы новых полимерных систем отличаются от аналогичных характеристик индивидуальных полимеров—смеси разлагаются при более высоких температурах по сравнению с исходным ПУ. В таблице приведены температуры потери массы индивидуальных полимеров и их смесей. Видно, что в целом поведение полимерных смесей при разложении их на воздухе определяется термической устойчивостью полиимидной матрицы. То же самое характерно и для пленок состава ПИ+ПУ, синтезированного с использованием олигомера ПЭГ-ППГ-ПЭГ с ММ 1100. Электрические параметры в присутствии ПУ независимо от ММ исходного олигомера ППГ-ПЭГ-ППГ изменяются незначительно: во всем интервале концентраций полиуретана тангенс угла диэлектрических потерь составляет 0,004-0,006, диэлектрическая проницаемость 2,0-2,6, пробивное напряжение 150-180 кВ/М, значения удельного объемного сопротивления $(2\text{-}4)\cdot10^{(14\text{-}15)}$ Ом·М, для немодифицированных полиимидов эти значения находятся в пределах $(2\text{-}4)\cdot10^{(15\text{-}16)}$ Ом·М. Можно отметить, что электрические характеристики находятся на уровне исходного полиимida, используемые концентрации полиуретана не оказывают влияние на диэлектрические параметры.

Исследования показали, что совместимость алициклического полиимida с данным полиуретаном наблюдается до концентрации второго полимера в композиции не более 3 мас. %; дальнейшее увеличение количества ПУ вызывает

помутнение исследуемых систем, пленки теряют прозрачность, но исходя из уровня механических характеристик пленок оптимальным является 2,0 мас. % второго полимера.

Ранее эффект улучшения физико-механических характеристик пленок полиимida алициклического строения был отмечен нами для композиции ПИ+ПУ на основе *n*-толуилендиизоцианата и диэтиленгликоля с ММ 400 [13]. Однако в данном случае удалось получить более прочные и эластичные пленки, причем термические характеристики также выше: для 2,0 мас. % ПУ $T_{n.p.}$ композиции составляет 275 °C, 10 % массы теряется при 360 °C, 25 % и 50 % при 425 и 550 °C; для системы ПИ+ПУ на основе *n*-толуилендиизоцианата и диэтиленгликоля аналогичные потери массы зафиксированы при температурах 255, 346, 425 и 420 °C, т.е. в первом случае композиция разлагается при более высоких температурах—на 15-25 °C.

Интересной особенностью композиций ПИ+ПУ является то, что пленки с изученным количеством полиуретана металлизируются очень слабо, в результате образуется слой металла неоднородного состава, хотя для исходного полиимida разработана эффективная методика металлизации различными металлами [7]. Улучшение способности к металлизации происходит при введении в систему электропроводящего полимера-полианилина (ПАНi). В присутствии добавок такого полимера в количестве всего 0,01-0,02 мас. % от массы полимерной композиции ПИ+ПУ характеристическая вязкость системы несколько возрастает—на 0,1-0,2 дл/г. Повышение вязкости можно объяснить пластифицирующим влиянием ПАНi, что приводит, по-видимому, к разрывлению структуры исходного полиимida. Исследования проводили с ПАНi общей формулы



где $x = y = 0.5$.

В отличие от известных композиционных систем из полиэтилена+полианилина, получаемых при последовательном формировании слоев ПАНi на поверхности пленок полиэтилена [14], композиции состава алициклический полиимид+полиуретан+полианилин получали механическим смешиванием указанных полимеров. Отмеченное выше увеличение значений характеристической вязкости для новой полимерной системы можно объяснить взаимодействием звеньев полиуретана между собой, их сшивкой, поскольку термообработка пленок проводится при высокой температуре—до 200 °C, полиуретан при этих температурах сшивается, образует межмолекулярные сетки, которые, по нашему мнению, с полиимидными макромолекулами могут образовывать системы по типу взаимопроникающих сеток, приводя к изменению формы и размеров макромолекул полимеров.

Судя по ИК-спектрам, химическое взаимодействие в случае ПИ и ПУ отсутствует. Анализ спектральных характеристик полимерных систем показал, что ИК-спектры в присутствии сравнительно небольших количеств полиуретана и электропроводящего полимера существен-

но не меняются, можно отметить повышение интенсивности полос поглощения ароматического кольца в области 1500 cm^{-1} , а также небольшой сдвиг имидного цикла—от 1375 до 1385 cm^{-1} и возрастание интенсивности полосы в области 1720 cm^{-1} , характерной для CO-группы. Прочность на разрыв и удлинение в присутствии указанного количества ПАНi также остаются на прежнем уровне. Как отмечено выше, в присутствии ПАНi у полимерной композиции ПИ+ПУ появляется способность к металлизации, причем полианилин способствует образованию кластеров серебра больших размеров по сравнению с частицами металла в исходном полиимиде, не содержащем полианилин—рис. 2.

Об изменении структуры полимерной системы при переходе ПИ>ПИ+ПУ>ПИ+ПУ+ПАНi, с учетом стадии металлизации, можно судить также по данным атомно-силовой микроскопии

Из рис. 3 видно, что при введении полиуретана, а затем и полианилина на снимках пленок из новых полимерных композиций при одинаковом увеличении появляется новая полимерная фаза, меняющая расположение молекулярных образований исходного полиимida.

Частицы металла также меняют свою форму: если в полиимиде можно отметить достаточ-

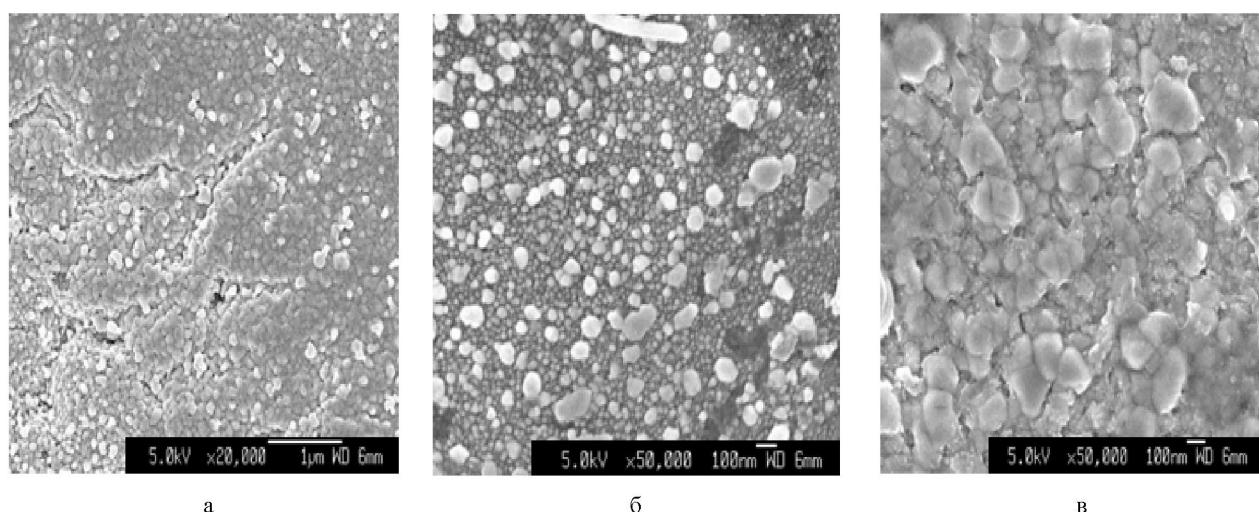


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности пленок металлизированного ПИ (а), ПИ+ПУ+ПАНi (б, в) при концентрации ПАНi 0,01 (б) и 0,02 (в) мас. %. Увеличение 50000.

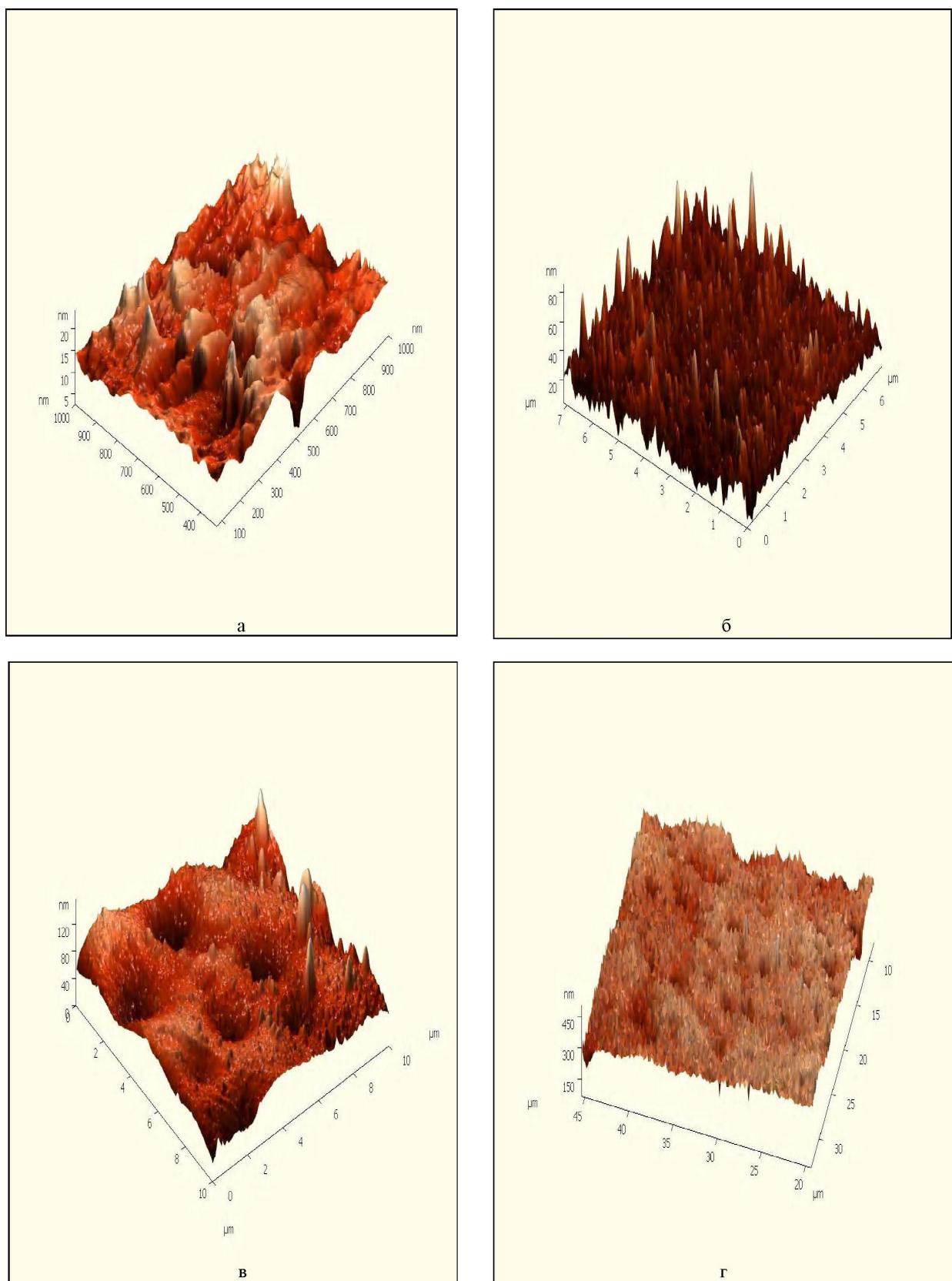


Рис. 3. Объемные снимки образцов пленок на основе ПИ (а), металлизированного серебром ПИ (б), ПИ+ПУ (в), металлизированной серебром системы ПИ+ПУ+ПАНи (г) (увеличение в 50000).

но четкие, характерные для серебра, пики, то в системе ПИ+ПУ+ПАНi, несмотря на присутствие электропроводящего металла, серебро распределено менее тонким слоем.

Эти пики по интенсивности слабее, что подтверждает более низкую способность сложной полимерной системы ПИ+ПУ к металлизации.

Выводы

1. Изучены особенности модификации полимида на основе диангидрида трициклодекентет-ракарбоновой кислот с ароматическим диамином полиуретаном на основе 4,4'-метилен-бис-(фенилизоцианата) и олигомера полиэтиленгликоль-полипропиленгликоль-полиэтиленгликоль и полианилином, показана хорошая совместимость полимида с полиуретаном до концентрации 2,0 мас. % последнего.

2. Показано, что введение небольших количеств ПАНi (0,01-0,02 мас. %) приводит к получению полимерных композиций с более улучшенной металлизирующей способностью, что отражается на микроструктуре пленок.

3. Электронно-микроскопические снимки и данные атомно-силовой микроскопии показывают, что в присутствии электропроводящего полимера структура системы меняется очень существенно, кластеры серебра образуются больших размеров по сравнению с частицами металла в немодифицированном полимиде. В отсутствии полианилина металлизация пленок из композиции полимида+полиуретан протекает слабо, количество металла в системе составляет 1,5-2,0 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра, грант К-1117 и Программы фундаментальных исследований Института химических наук им. А.Б. Бектурова Министерства образования и науки Республики Казахстан Ф. 0354-06, проект «Научные основы создания новых полимерных систем и микроконструкций для медицины, сельского хозяйства и электроники» (2006-2008 гг.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Розова Е.Ю., Курындин И.С., Боброва Н.В., Ельяшевич Г.К. // Высокомол. соед. 2004. Т. 46. Б. № 5. С. 923-927.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полимида-класс термостойких полимеров. Л.: Наука. 1983. 328 с.
3. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир. 1984. С. 328.
4. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. Галогенсодержащие полимииды. Алматы: Эверо. 2004. 220 с.
5. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Мухамедова Р.Ф., Бекмагамбетова К.Х. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. Вып. 11. С. 1890-1895.
6. Жубанов Б.А., Кравцова В.Д., Алмабеков О.А., Бекмагамбетова К.Х. / 4 Всерос. конф., посв. 100-летию со дня рождения академика Каргина В.А. «Наука о полимерах 21-му веку». М. 2007. Сб. тр. 2007. Т. 2. С. 160.
7. Вечеркина Е.Л., Кудайкулова С.К., Исаков Р.М. и др. // Высокомол. соед. 2007. Т. 49. А. № 2. С. 246-253.
8. Matnishian H.A., Beylerian N.M. // Oxidion Com. 2005. V. 28. № 1. P. 67-80.
9. Матнисян А.А., Ахназарян Т.Л. // Хим. журнал Армении. 2007. Т. 60. № 5. С. 801-831.
10. Гурова Т.А. Технический анализ и контроль производства пластмасс. М.: Высшая школа. 1980. 200 с.
11. Metz S., Jiguet S., Bertsch A., Renaud Ph. // Lab. Chip. 2004. V. 4. P. 114-120.
12. Саундерс Дж. Х., Фриш К. Химия полиуретанов. М.: Мир. 1968. 328 с.
13. Ким М.Д., Исаков Р.М., Кравцова В.Д., Жубанов Б.А. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2006. № 4. С. 24-28.
14. Курындин И.С., Мокрева П., Терлемезян Л. и др. // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 3. С. 484-489.

Резюме

4,4'-метилен-бис-(фенилизоцианат) және молекулалық массасы 1100 және 2900 полиэтиленгликоль-полипропиленгликоль-полиэтиленгликоль олигомері және полианилин негізінде алициклді полимиидті полиуретанмен түрлендірудің ерекшеліктері зерттелген. Түрлен-дірліген қосылыстардың онтайлы саны анықталды, ал-ғаш рет бастапқы полимиидтің беткі қабатынан айырмашылығы бар, күміспен металданған морфологиялық жұка қабықшалар алынды.

*Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова МОН РК, г. Алматы*

*Алматинский институт энергетики
и связи МОН РК, г. Алматы*

*Ереванский научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений,
Республика Армения, г. Ереван Поступила 12.06.2008 г.*